

マレイン酸の鉛塩に関する研究 (第4報)

塩基性マレイン酸鉛と塩化アンモン水溶液との反応に就て

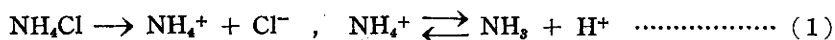
物 延 一 男・山 田 正 盛

Studies on Lead Salts of Maleic Acid (IV)

Kazuo MONOBE, Masamori YAMADA

The reaction of ammonium chloride solution on tribasic lead maleate and the reaction in the presence of maleic acid were studied. In both cases the precipitation products have each constant composition but crystallization products from solutions are variable.

The following reaction mechanism was discussed.



When maleic acid is absent,



When maleic acid is present,



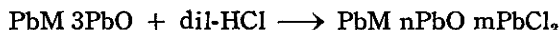
where PbO and PbM are the basic and maleate part of tribasic lead maleate.

The precipitation products formed by above reactions are considered to be polynuclear co-ordination compounds and their structures are compatible with the electronic theory.

I 緒

言

三塩基性マレイン酸鉛 $\text{PbM} \cdot 3\text{PbO}$ (M はマレイン酸基) は塩化ビニール樹脂の安定剤として注目される化合物である。その生成並びに稀塩酸との反応に就ては前報に報告した¹⁾。その反応は次の様に示される。



即ち塩基性塩の配位構造を破壊することなくその塩基性の部分に塩酸が作用して多核塩化物或いはオキシ塩化物になる。この中 $\text{PbM} \cdot 3\text{PbCl}_2$ は可溶性であつた。

著者等は此処に弱酸性物質の一種である塩化アンモンが塩基性塩に対して如何なる反応をするか、更に両者はマレイン酸酸性に於ては如何なる反応をするかを明らかにした。此等の場合には反応の進むにつれて水素イオンが減つて水酸イオンが増加し両者が同時に働く場合である。この様な場合には如何なる生成物が得られるかを明らかにし、その反応機構に就て論じた。又反応生成物に關しては塩基性塩の多核配位構造からその構造を推論した。

PbM3PbO と NH_4Cl とを一定量取り、これにマレイン酸 H_2M を加えて反応せしめた。PbM3PbO が NH_4Cl と反応する時溶液は弱アルカリ性になる。そこで之を諸々の量のマレイン酸で酸性にした場合どんな反応をするかその結果は第2表の如くである。此処では PbM3PbO と NH_4Cl との割合は第1表 No. 8 と同じ即ち沈澱は全部溶解してしまう条件で之に H_2M の諸量を加えて前同様3時間沸騰した。

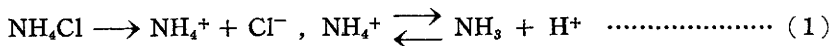
NH_4Cl 21.4 g (0.40 モル) 500 ml 水溶液 H_2M 諸量 3 時間 沸騰

試料	4.736	mg	CO ₂	1.334	mg	H ₂ O	0.188	mg
			C	7.69	%	H	0.44	%

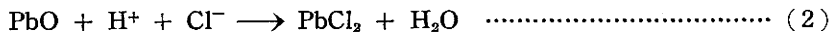
即ち相当量のマレイン酸基が入っている。又第1表の元素分析の場合も同じであるが沈澱中に窒素は存在しなかつた。

Ⅲ 反 応 機 構 に 対 す る 考 察

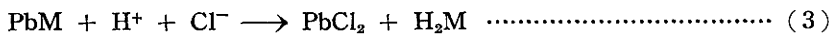
以上の実験結果に基き $\text{PbM} \cdot 3\text{PbO}$ と NH_4Cl 水溶液並びに $\text{PbM} \cdot 3\text{PbO}$ と NH_4Cl , マレイン酸水溶液との間の反応に就て考察を試みると NH_4Cl は次式の様に解離し



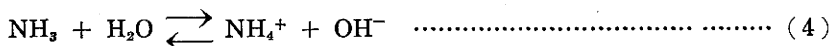
之は先づ $\text{PbM} \cdot 3\text{PbO}$ の塩基性の部分 PbO に作用する。



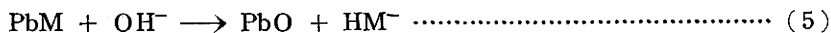
PbO が全部反応して尙 H^+ , Cl^- が余分に存在すれば次に PbM に作用して



即ち全部が PbCl_2 となつて溶解する筈である。之は第1表 No. 8 の状態を現わすものであり, No. 7 も之に近い。然るに (1) 式によつて出来た NH_3 は (4) 式によつて OH^- を生じ



之が PbM に作用して (5) 式の反応も進むものと考えられる。



従つて $\text{PbM} \cdot 3\text{PbO}$ は一部上の変化を受け夫等是不溶性の塩を造つて存在するのが第1表の沈澱である。

この時の組成を $x \text{PbM} \cdot y \text{PbO} \cdot z \text{PbCl}_2$ と表わし得るが x, y, z の値を実測値に合う様に ($\text{Cl}/\text{Pb} \approx 1.0$ であるから $x + y + z = 2z$) 計算すると

$\text{PbM} \cdot 7\text{PbO} \cdot 8\text{PbCl}_2$ 或は $(\text{PbM} \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{PbCl}_2) \cdot 3 (\text{PbO} \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{PbCl}_2)$ の式が得られる。此の式の計算値と第1表及びその沈澱の元素分析値と比較すると次の如くである。

	Pb %	Cl %	C %	H %
計 算 値	80.70	13.81	1.17	0.05
実 測 値	80.59	13.41	1.07	0.50

Hの計算値は非常に低いために実側値との距りはあるけれどもその他の数値はよく一致している。

然らば沈澱は反応液の相当広い濃度範囲に亘つて何故一定の組成を有つかというと, NH_4Cl の水溶液は極めて弱い酸性に偏っている。即ち (1) 式の平衡式の右辺への偏りは (4) 式の夫よりも大きい。それで H^+ がある濃度に達すると (2) 式の反応が起つて H^+ 及び Cl^- が消費せられる。之によつて (1) 式の平衡が益々右へ偏り従つて (4) 式の平衡も右へ進んで OH^- がある濃度以上になると (5) 式の反応がすすむ。(5) 式で生じた HM^- が (4) 式の NH_4^+ を中和する。

以上の様にして一定温度に於ては NH_4Cl から生じる H^+ と OH^- イオンとが大体一定の比率を以て生じ之が $\text{PbM} \cdot 3\text{PbO}$ に作用するから沈澱の組成は一定であるわけである。此の変化は第3表時間の影響で見た様に1時間以内で完結する。此の反応と並行して稍多量に存在する H^+ , Cl^- は沈澱を溶解する作用もする。此の溶解反応は速度はおそく, No. 1, 2 では殆んど溶解しない。又第3表の条件では9時間でも完結しないが NH_4Cl の濃度が高くなれば早くなるのは当然で No. 8 では3時間で全部溶解する。此の中間の状態で溶液から結晶として析出するものは NH_4Cl の濃度により組成を異にするので之に就ては全部追及しなかつたが只鉛及び塩素の含有率から大略の組成を

想像すれば次の様な 1, 2 の例が考えられる。

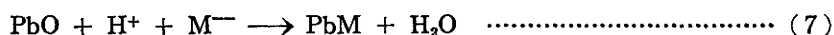
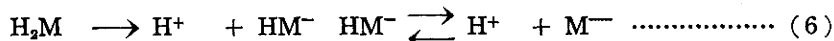
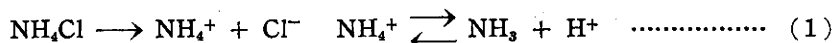
溶液からの結晶の組成 (1)

	Pb(%)	Cl(%)	Cl/Pb
No. 4 の溶液からの結晶	72.70	20.01	1.60
3PbM 13 PbCl ₂	72.40	20.13	
No. 6 の溶液からの結晶	74.14	23.47	1.85
PbM 15 PbCl ₂	73.79	23.67	

之等の想像された結晶の組成を沈澱の組成と比較すると何れも16分子の集合物であるが、後者は水に不溶性の PbM と PbO が8分子、可溶性の PbCl₂ が8分子からなっているに対し溶液からの結晶は PbCl₂ が半分以上を占めている。

之によつて見れば H⁺ と OH⁻ とが一定の割合で PbM 3PbO に反応した時上に示した組成の沈澱となり、H⁺ と Cl⁻ とが集中的に作用した時可溶性の結晶となるものと考えられる。

次に PbM 3PbO と NH₄Cl, H₂M 共存溶液との反応に於ては次式に示す反応が進行する。



(1), (6) 両式の平衡関係と (3), (7) 両式の反応が並行して進む。そしてマレイン酸は弱電解質であり之が NH₄Cl の解離によつて生じる H⁺ により影響され、又マレイン酸からの H⁺ によつて (1) 右式の解離もいくらか影響される。こうして (3), (7) 両式は同時に進行し一定の組成を有つたものが沈澱として生じるものである。沈澱の組成を前と同じく実測値に合う様に計算すると 7PbM PbO 8PbCl₂ 或は

(PbM PbO 2PbCl₂) 3 (PbM PbM 2PbCl₂) となる。

計算値と実測値とを比較すると次の様になる。

	Pb(%)	Cl(%)	C(%)	H(%)
計 算 値	70.58	12.08	7.16	0.30
実 測 値 (No. 13)	70.15	11.86	7.69	0.44

即ち両者の一致は充分である。此の場合に於ても不溶性の PbM PbO 8分子に対して可溶性の PbCl₂ が8分子集合した形を取っている。一方第2表の溶液から得られた結晶の組成を鉛及び塩素の分析値から想像すると次の様なものが得られる。

溶液からの結晶の組成 (2)

	Pb(%)	Cl(%)	Cl/Pb
{ No. 13	69.28	11.80	1.00
{ 8PbM 8PbCl ₂	69.14	11.83	
{ No. 14	70.31	13.84	1.15
{ 7PbM 9PbCl ₂	69.77	13.43	
{ No. 12	71.15	15.36	1.26
{ 6PbM 10PbCl ₂	70.41	15.06	

即ち此の場合には8分子の PbM と8分子の PbCl₂ との集合物が既に可溶性になつている。之は第2表の No. 13 であつて、之の左右に於ては何れも16分子の中 PbM は減り PbCl₂ が多く

なつて行き両端に於ては PbCl_2 丈になつて居る。今 No. 9 ~ No. 13 の間に於てマレイン酸が増すにつれて結晶の中にマレイン酸基の増すのは容易に考え得る事であるが、No. 13 ~ No. 18 の間に於てマレイン酸の増加につれて結晶中にマレイン酸基の減るのはマレイン酸の増加によつて H^+ イオン濃度も増加の傾向を取り、多量に存在する Cl^- と一緒になつて PbM を溶解する作用をするものと思われる。

以上 PbM 3PbO に対して一定の組成の沈澱を生じる反応と沈澱を溶解する反応とが並行して進むが前者の反応速度が大きい事は第3表に於て1時間で既に一定の組成になつている事でわかる。之に対して溶解速度は9時間でも完結しない。之は主として pH によるものであり、pH が低いと考えられる No. 18 では3時間で完全に溶解している。

IV 構造に対する考察

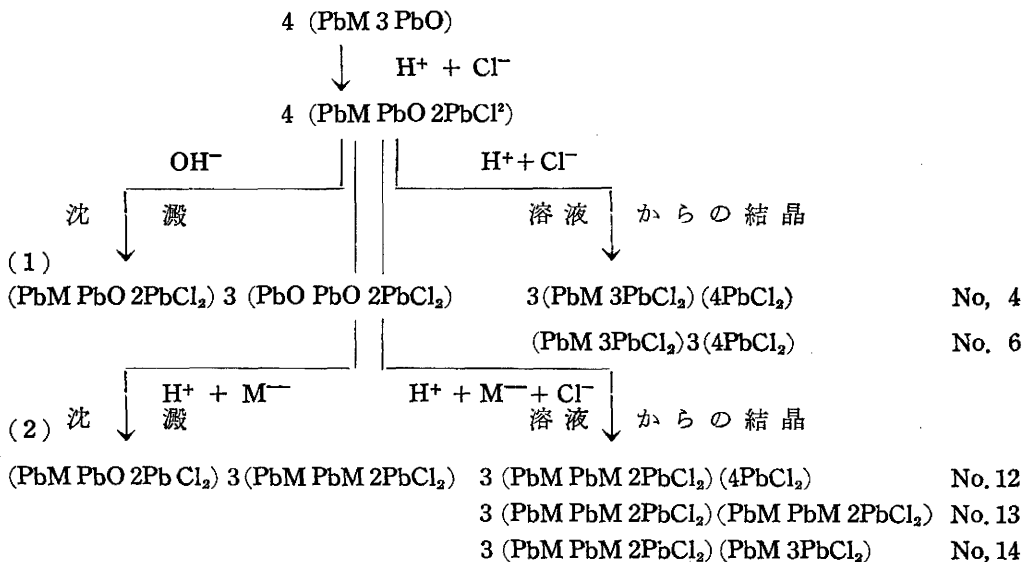
上に述べた反応によつて生じた沈澱並びに溶液からの結晶の組成からその構造を推察することが出来る。即ち PbM 3PbO に NH_4Cl が作用して H^+ , OH^- 両イオンが同時に働いた場合の中間生成物として PbM PbO 2PbCl_2 を仮定して、 $x \text{ PbM } y \text{ PbO } z \text{ PbCl}_2$ なる組成の沈澱と $x' \text{ PbM } y' \text{ PbCl}_2$ なる組成の溶液からの結晶は夫々その反応機構に従つて次の様に整理することが出来る。即ち第4表の左側に沈澱を右側に溶液からの結晶を示した。

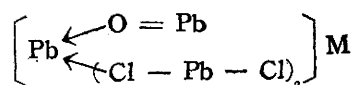
此の表を見れば (1) 及び (2) の沈澱は、 PbM PbO 2PbCl_2 中の PbM PbO の部分が何れか一方が置換されたもの3単位が、変化しない1単位の PbM PbO 2PbCl_2 に結合している。溶液からの結晶は PbM PbO の部分がその一方 (PbO) かそれとも双方ともか何れにしても4単位とも置換されているもので PbO のみ置換されたものの単位と双方が置換されたものの単位が 3:1 或は 1:3 の割で結合している。

然るに1単位は4分子から成立つている。此の1単位に Werner の多核配位構造を適用すると次の様になる。

例えば PbM PbO 2PbCl_2 は

第4表 沈澱並びに溶液からの結晶の組成





即ち中心鉛原子のまわりに酸素又は塩素の不共有電子対によつて3分子配位している。鉛原子の電子構造 ($6S^2 6P^2$) から見れば中心鉛原子はその $6P$ 軌道を満たして非常に安定なラドンの電子構造をとることになる¹⁾。

しかし配位する分子の中の鉛原子は飽和配位数を取つておらないことになるが他の3単位も夫々単位内で上の様な配位構造をとり1単位の中の配位分子中の即ち外側の3原子の鉛に他の3単位が夫々配位結合して結晶構造を形成するものと思われる。

かくの如くして恰も無機化合物の重合の様に、その巨大分子が結晶格子を形成しているものと考えられる²⁾。

V 総

括

三塩基性マレイン酸鉛に弱酸性物質の塩化アンモン水溶液を作用させて、水素イオン、水酸イオンが同時に働く場合に組成一定の生成物を得た。又マレイン酸で酸性にした場合についても又組成一定の生成物を得た。そして夫々の生成機構並びに構造に就て論じた。

(昭和29年11月高分子学会北陸支部会講演)

文

献

- 1) 物 延, 山 田; 福井大学工研報告本号 (第3報)
- 2) H. J. Emeléus, J. S. Anderson; Modern Aspects of Inorg. Chem. London 1938 p. 131